

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年10 月13 日 (13.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/095279 A1

(51) 国際特許分類: C02F 1/32, B01D 11/04, B01J 21/06, 35/02, C02F 1/26, 1/72 // C07B 35/06, 37/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005816

(22) 国際出願日: 2005 年3 月29 日 (29.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-102342 2004 年3 月31 日 (31.03.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日清紡績株式会社 (NISSHINBO INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038650 東京都中央区日本橋人形町2丁目3番11号 Tokyo (JP).

(71) 出願人 および

(72) 発明者: 淵上 壽雄 (FUCHIGAMI, Toshio) [JP/JP]; 〒2120027 神奈川県川崎市幸区新塚越1-2-1-2912 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

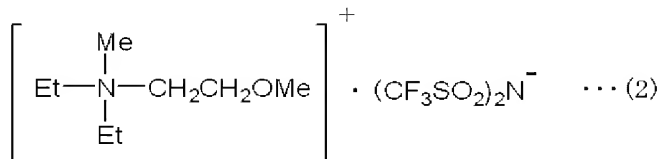
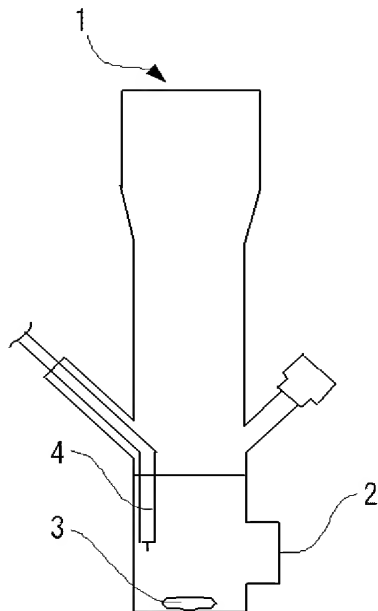
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 関口 慶 (SEKIGUCHI, Kei) [JP/JP]; 〒2160002 神奈川県川崎市宮前区東有馬2-32-6 Kanagawa (JP). 増田 現 (MASUDA, Gen) [JP/JP]; 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡績株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 小島 隆司 (KOJIMA, Takashi); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目1番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PHOTOLYZING ORGANIC MATTER AND METHOD FOR TREATING WASTEWATER

(54) 発明の名称: 有機物の光分解方法および排水処理方法



(57) Abstract: Disclosed is a method for photolyzing organic matters by which various organic matters including harmful organic matters can be photolyzed quickly. Also disclosed is an efficient method for treating wastewater which utilizes the photolyzing method. An organic matter is photolyzed in a reaction system containing a photocatalyst and a hydrophobic ionic liquid represented by the formula (2) below. (2) [In the formula, Me represents a methyl group and Et represents an ethyl group.]

(57) 要約: 有害有機物などの各種有機物を速やかに分解できる有機物の光分解方法およびこの光分解方法を用いた効率的な排水処理方法を提供する。光触媒と、例

[続葉有]

WO 2005/095279 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

有機物の光分解方法および排水処理方法

技術分野

- [0001] 本発明は、有機物の光分解方法およびこの光分解方法を用いた排水処理方法に関し、さらに詳述すると、疎水性イオン性液体を媒体に用いた光触媒による有機物の分解方法に関する。

背景技術

- [0002] 従来、光触媒による有機物の分解反応は広く知られており、産業上多くの分野で応用されている。

光触媒の中でも、特に二酸化チタンは、紫外線を照射することにより強力な酸化力を有する活性酸素を発生させ、触媒に付着した有機化合物を分解したり、殺菌能力を発揮したりすることが良く知られている。

この性質を用い、防汚、抗菌、脱臭、浄水または空気浄化等の目的で二酸化チタンを利用した様々な商品が既に開発されている。

- [0003] 一方、有害物質分解の観点から、ダイオキシン等の含ハロゲン化合物、環境ホルモン、染料等の化学物質を、二酸化チタンを光触媒として用い、溶媒中で効率良く光分解する研究も盛んに行われてきており、この分解反応を用いた汚水、排水処理装置等も開発されている(特許文献1:特開平10-337579号公報、特許文献2:特開平11-290840号公報、特許文献3:特開2000-93951号公報、特許文献4:特開2000-354863号公報、特許文献5:特開2000-202468号公報、特許文献6:特開2001-327961号公報参照)。

- [0004] 一般的に、これらの排水処理の多くは水中で行われるものであるが、分解反応の進行速度が遅いという問題があった。しかも、これらの排水処理は、光触媒を水中に懸濁した状態で行われているため、触媒の除去・回収が困難であり、触媒の除去率および回収率を向上させるには煩雑な操作が必要となるという問題があった。

- [0005] 特許文献1:特開平10-337579号公報
特許文献2:特開平11-290840号公報

特許文献3:特開2000－93951号公報

特許文献4:特開2000－354863号公報

特許文献5:特開2000－202468号公報

特許文献6:特開2001－327961号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、有害有機物などの各種有機物を速やかに分解できる有機物の光分解方法およびこの光分解方法を用いた効率的な排水処理方法を提供することを目的とする。

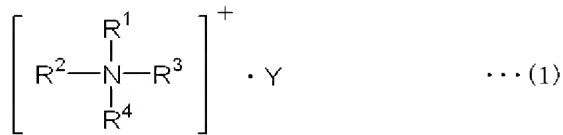
課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、光触媒と疎水性イオン性液体とを含む反応系内で有機物を光分解した場合、従来の反応媒体である水または有機溶媒中に比べて分解反応が速やかに進行することを見出し、本発明を完成した。

また、この疎水性イオン性液体は、有機物の抽出能に優れ、かつ、通常水より比重が大きいため、水と混じると分離して下層を形成する性質を有していることから、排水と疎水性イオン性液体とを混合した後に静置すれば、抽出された有機物を含むイオン性液体層が下層を形成し、容易に分液することができる。このため、排水と疎水性イオン性液体との混合および分離操作を光分解による排水処理法に取り入れることで、効率的な排水処理が可能となることを見出し、本発明を完成した。

- [0008] すなわち、本発明は、
1. 光触媒と、疎水性イオン性液体とを含む反応系内で有機物を光分解することを特徴とする有機物の光分解方法、
 2. 前記疎水性イオン性液体が、4級アンモニウム型イオン性液体であることを特徴とする1の有機物の光分解方法、
 3. 前記4級アンモニウム型イオン性液体が、下記一般式(1)で示されることを特徴とする2の有機物の光分解方法、

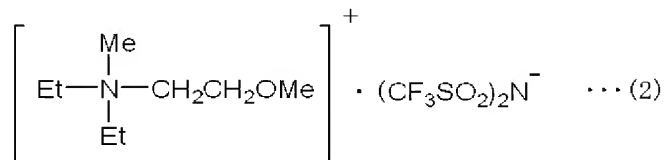
[化1]



[式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。)を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 Y は一価のアニオンを示す。]

4. 前記4級アンモニウム型イオン性液体が、下記式(2)で示されることを特徴とする3の有機物の光分解方法、

[化2]



[式中、Meはメチル基を、Etはエチル基を示す。]

5. 前記光触媒が、二酸化チタンであることを特徴とする1～4のいずれかの有機物の光分解方法、

6. 1～5のいずれかに記載の有機物の光分解方法を用いることを特徴する排水処理方法、

7. 疎水性イオン性液体および有機物を含む排水を混合し、前記有機物を前記排水から前記疎水性イオン性液体中に移動させる有機物抽出工程と、この有機物抽出工程後、前記有機物を含む疎水性イオン性液体と前記排水とを分離する分離工程と、この分離工程後、前記有機物を含む疎水性イオン性液体中に光触媒を加え、光照射することで、前記有機物を光分解する光分解工程と、を備えることを特徴とする6の排水処理方法、

8. 疎水性イオン性液体、光触媒および有機物を含む排水を混合して得られた混合物を攪拌下で光照射して前記有機物を光分解する光分解工程と、この光分解工程後、前記排水と前記疎水性イオン性液体とを分離する分離工程と、を備えることを特

徴とする6の排水処理方法

を提供する。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、光触媒と、疎水性イオン性液体とを含む反応系内で有機物を光分解する方法であるから、従来の媒体である水等の中で光分解する方法に比べ、格段に速く有機物を分解することができる。

また、イオン性液体は、不揮発性および有機物抽出能を有しているため、上記有機物の分解反応を利用することで、効率の良い排水処理が達成できる。

すなわち、疎水性イオン性液体は、疎水性および高有機物抽出能を有し、また一般的に水より大きな比重を有しているから、排水中の有機物を効率よく抽出することができる上、排水と混合した後に静置すれば下層が有機物を含むイオン性液体層となる。このため、排水および疎水性イオン性液体を混合した状態で光分解反応を行った後、疎水性イオン性液体を分離したり、排水中から有機物を抽出した後、有機物含有疎水性イオン性液体を取り出して光分解反応を行ったりすることで、効率の良い排水処理を行うことができる。

また、疎水性イオン性液体は、蒸発しないという特性をも有しているため、ロスなく回収でき、しかも再利用可能であることから、環境に優しいプロセスを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例で使用した反応槽を示す概略側面図である。

[図2]実施例1および比較例1, 2のナフトールブルーブラック(NBB)の残存濃度を示すグラフである。

符号の説明

- [0011] 1 反応槽
2 光透過窓
3 マグネチックスターラー
4 熱電対

発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明に係る有機物の光分解方法は、光触媒と、疎水性イオン性液体とを含む反応系内で有機物を光分解することを特徴とする。

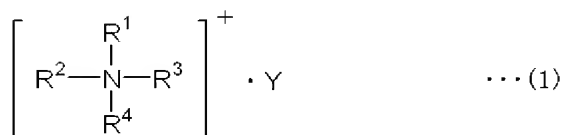
ここで、イオン性液体とは、液状の塩、特に、常温付近で液体となる塩の総称であり、イオンのみからなる溶媒である。このイオン性液体は、不揮発性であるため、不燃または難燃性であるという特徴を有するとともに、耐熱性が高い、液体温度範囲が広い、化学的に安定である等の特徴を有するものである。

[0013] 本発明において、疎水性イオン性液体としては、疎水性を示すものであれば、特に限定されるものではないが、イオン性液体を構成するカチオンが、アンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオンおよびピリジニウムカチオンから選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、中でも、光分解反応の速度をより高めるということを考慮すると、アンモニウムカチオンであることがより好ましい。

[0014] アンモニウムカチオンとしては、特に限定されるものではないが、合成の簡便さ、入手し易さ、および光分解反応速度等を考慮すると、脂肪族または脂環式4級アンモニウムイオンをカチオン成分とするものであることが好ましい。

これらの脂肪族および脂環式4級アンモニウムイオンとしても、特に限定されるものではなく、トリメチルプロピルアンモニウムイオン、トリメチルヘキシルアンモニウムイオン、テトラペンチルアンモニウムイオン等の種々の4級アルキルアンモニウムイオン、N-ブチル-N-メチルピロリジニウムイオンなどが挙げられるが、特に、下記一般式(1)で示されるものを好適に用いることができる。

[0015] [化3]



[式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $\text{R}' - \text{O} - (\text{CH}_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。)を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の

基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。Yは一価のアニオンを示す。]

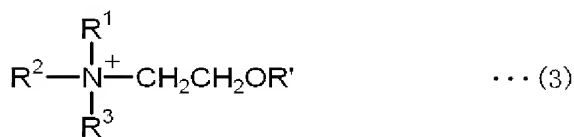
- [0016] 式(1)において、炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、2-プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられるが、分子量が大きいほどイオン性液体の粘性が増す傾向があり、粘度が高い程反応媒体として使用し難くなることから、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも1つはメチル基、エチル基またはプロピル基、特に、メチル基またはエチル基であることが好ましい。

また、 $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基としては、メトキシまたはエトキシメチル基、メトキシまたはエトキシエチル基が挙げられる。上記nは1～2の整数であるが、イオン性液体の化学的安定性を考慮するとn=2が好ましい。

- [0017] $R^1 \sim R^4$ のいずれか2個の基が環を形成しているカチオンとしては、アジリジン環、アゼチジン環、ピロリジン環、ピペリジン環等を有する4級アンモニウムイオンが挙げられる。

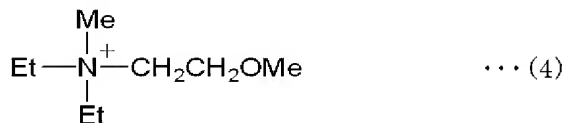
上記式(1)で示される4級アンモニウムイオンの中でも、イオン性液体形成能が高く、原料が安価で比較的簡便な方法で合成可能という点から、下記式(3)で示されるアルコキシエチル基を有する4級アンモニウムイオンが好ましく、特に、下記式(4)で示される4級アンモニウムイオンがより一層好ましい。

- [0018] [化4]



[式中、 $R^1 \sim R^3$ および R' は、上記と同じ。]

- [0019] [化5]



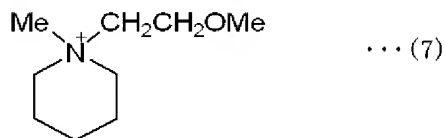
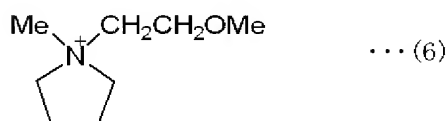
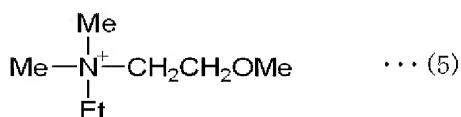
[式中、Meはメチル基を、Etはエチル基を示す。]

- [0020] 上記式(3)、(4)で示される4級アンモニウムイオンのように、2-アルコキシエチル基を含有するアンモニウムカチオンは、イオン性液体の性状を示し易く、例えば、下

記式(5)～(7)で示されるものもイオン性液体の性状を示し、これらも本発明の有機物の光分解反応媒体として好適に用いることができる。

これらの4級アンモニウム型イオン性液体は、4級アンモニウムハライド塩を所望のアニオン主を発生させる試薬と反応させてアニオン交換反応を行う等の公知の種々の製法により得ることができる。

[0021] [化6]

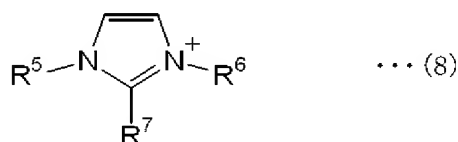


[0022] イミダゾリウムカチオンとしては、下記式(8)で示されるジアルキルイミダゾリウムカチオン、トリアルキルイミダゾリウムカチオン等が挙げられる。

下記式(8)において、炭素数1～6のアルキル基としては、上記式(1)で説明した炭素数1～5のアルキル基に加え、ヘキシル基等が挙げられる。

具体的なイミダゾリウムカチオンとしては、例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムイオン、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムイオン、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウムイオンなどが挙げられる。

[0023] [化7]

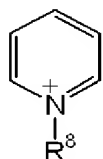


[式中、R⁵およびR⁶は互いに同一もしくは異種の炭素数1～6のアルキル基、または

$R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1~2の整数である。)を示し、 R^7 は水素原子または炭素数1~6のアルキル基を示す。]

[0024] ピリジニウムカチオンとしては、下記式(9)で示されるものが挙げられ、その具体例としては、N-プロピルピリジニウムイオン、N-ブチルピリジニウムイオン、1-ブチル-4-メチルピリジニウムイオン、1-ブチル-2, 4-ジメチルピリジニウムイオンなどが挙げられる。なお、式(9)における炭素数1~6のアルキル基としては、上記式(8)と同様のものが挙げられる。

[0025] [化8]



... (9)

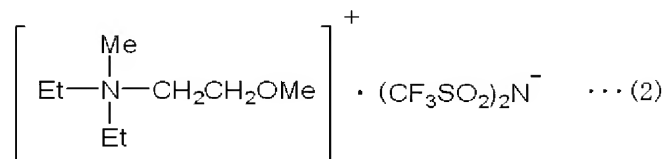
[式中、 R^8 は炭素数1~6のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1~2の整数である。)を示す。]

[0026] また、上記疎水性イオン性液体を構成する一価のアニオン Y としては、上記各カチオンと対になって疎水性のイオン性液体を形成し得るものであれば、特に限定されるものではなく、例えば、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $AlCl_4^-$ 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3OSO_3^-$ 、 $CF_3SO_2^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $C_2F_5SO_3^-$ 、 $C_2F_5OSO_3^-$ 、 $C_2F_5SO_2^-$ 、 $C_2F_5CO_2^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2C^-$ 、 $C_2F_5SO_3^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $F \cdot 2 \cdot 3HF^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等のアニオンを用いることができる。

[0027] これらのアニオンの中でも、イオン性液体形成能が高いこと、および生成したイオン性液体が疎水性を示し易いことから、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3OSO_3^-$ 、 $CF_3SO_2^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $C_2F_5SO_3^-$ 、 $C_2F_5OSO_3^-$ 、 $C_2F_5SO_2^-$ 、 $C_2F_5CO_2^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2C^-$ 、 $C_2F_5SO_3^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $F \cdot 2 \cdot 3HF^-$ 、 SbF_6^- 等のフッ素原子含有アニオンを用いることが好ましく、中でも、 PF_6^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 等が好ましい。特に、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ が疎水性イオン性液体を形成し易いことから好適に用いられ、このアニオンを有する下記式(2)で示される疎水性イオ

ン性液体を光分解反応媒体として用いることが好ましい。

[0028] [化9]



[式中、Meはメチル基を、Etはエチル基を示す。]

[0029] 本発明における「疎水性」とは、水と混合・攪拌等した後、静置することで再び二層に分離する特性を意味するものであり、上記疎水性イオン性液体も、このような性質を有しているものであればよいが、後に詳述する排水処理等に上記光分解方法を利用する場合、疎水性イオン性液体の水に対する溶解度が低ければ低いほど、排水処理時のイオン性液体のロスが少なくなるとともに、処理後の水をよりクリーンなものにできる。

したがって、この点を考慮すると、疎水性イオン性液体の純水(25℃)に対する溶解度は、5質量%以下であることが好ましく、2質量%以下であることがより好ましい。

[0030] 本発明において、光分解の対象となる有機物としては、生活排水、工業排水、農業排水等の排水中に含まれる有機化合物で疎水性イオン性液体に抽出されるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、ダイオキシン等の含ハロゲン化合物、ビスフェノールA等の環境ホルモン(あるいは内分泌攪乱化学物質)、染料、樹脂、農薬等が挙げられる。

[0031] 光触媒としては、光を利用して疎水性イオン性液体中の有機物を分解し得るものであれば特に限定されるものではなく、例えば、二酸化チタン、五酸化バナジウム、ニオブ酸塩、タンタル酸塩等が挙げられる。中でも、入手し易さ、反応性の高さから、二酸化チタンが好適であり、その結晶形としても特に限定されないが、反応性に優れるという点から、アナターゼ型が主成分であることが好ましい。

また、光触媒の形状についても特に限定されるものではないが、反応効率を考慮すると、表面積が大きい微粒子状のものが好ましい。

[0032] 本発明における光分解方法は、二酸化チタン等の光触媒と、疎水性イオン性液体とを含む反応系内に、分解対象となる有機物を溶解または分散等した状態で、光照

射をすることにより行われる。

この場合、反応温度としては、特に限定されるものではなく、0～100℃を採用し得るが、通常は、室温(20～35℃程度)で分解反応が行われる。

[0033] また、光触媒の使用量は、分解対象となる有機物や分解反応条件等に応じて適宜な量を設定すればよいが、通常、疎水性イオン性液体に対し、1質量%以下、好ましくは0.1質量%以下程度の量が用いられる。

反応系内における有機物の濃度としても、特に限定されるものではなく、疎水性イオン性液体に対して、10mmol/L以下程度とすることができるが、排水処理における実用性、光の透過性等を勘案すると、特に0.1mmol/L以下とすることが好ましい。

[0034] 光分解方法に用いられる反応装置としては、反応容器および光源さえあればよく、その際、反応容器は内部の光触媒に光を照射できる構造であればどのような材質、形状のものでも構わない。

光照射は、反応系の液面に対して直接行ってもよく、光触媒の吸収波長の光を遮蔽しなければパイレックス(登録商標)ガラス、石英ガラス、プラスチックフィルム等を介して行うこともできる。この際、光照射は間欠的に行ってもよいが、反応効率を考えると連続的に照射することが好ましい。また、反応効率を高めるために、攪拌羽根、攪拌子、ポンプによる液流等の適宜な手段により、反応系内を攪拌することが好ましい。

光源は、自然光でも人工光源でもよいが、光触媒の吸収波長に合わせて最適なものを選ぶことが好ましく、可視光領域の光源にはハロゲンランプを、紫外・可視領域の光源には水銀ランプ、キセノンランプ等を用いることができる。

[0035] 本発明に係る排水処理方法は、上述した有機物の光分解方法を用いるものである。

この場合、具体的な処理の手順としては、特に限定されるものではなく、例えば、下記(1)の処理方法を採用することができる。

(1) 疎水性イオン性液体および有機物を含む排水を混合し、有機物を排水から疎水性イオン性液体中に移動させる有機物抽出工程と、この有機物抽出工程後、有機物

を含む疎水性イオン性液体と排水とを分離する分離工程と、この分離工程後、有機物を含む疎水性イオン性液体中に光触媒を加え、光照射することで、有機物を光分解する光分解工程と、を備える排水処理方法。

[0036] この場合、有機物抽出工程において、疎水性イオン性液体と排水とを混合して排水中の有機物を抽出する方法としては特に限定はなく、振盪や攪拌等の任意の抽出手法を用いることができるが、効率良く抽出操作を行えるという点から、攪拌による抽出操作を用いることが好ましい。なお、攪拌手段は任意である。また、疎水性イオン性液体と排水との混合割合は、排水中における有機物の含量等によって変動するものであり、一概には規定できないが、通常、疎水性イオン性液体：排水＝10：1～1：10（体積比）程度である。

[0037] 分離工程は、有機物抽出工程後、攪拌を停止するなどにより、疎水性イオン性液体と排水とが二層に分離した後、各層を分液する工程である。この分離工程の具体的な操作も任意であり、公知の分液操作から適宜選択して用いることができる。

光分解工程は、上述した光触媒と疎水性イオン性液体とを含む反応系内で排水から抽出した有機物の光分解反応を行う工程であり、具体的な反応装置・条件等については上述のとおりである。

[0038] また、排水処理方法として、下記(2)の処理方法を採用することもできる。

(2) 疎水性イオン性液体、光触媒および有機物を含む排水を混合して得られた混合物を攪拌下で光照射して有機物を光分解する光分解工程と、この光分解工程後、排水と疎水性イオン性液体とを分離する分離工程と、を備える排水処理方法。

[0039] この排水処理方法(2)において、光分解工程は、疎水性イオン性液体および排水の共存下で行われることになるが、この場合も、反応装置・条件等については、排水の非存在下で光分解反応を行う場合と同様である。疎水性イオン性液体と排水との混合割合については、上記排水処理方法(1)の有機物抽出工程と同様とすればよいが、光分解反応効率を高めることを考慮すると、疎水性イオン性液体：排水＝5：1～1：2（体積比）程度とすることがより好ましい。

なお、分離工程については、排水処理方法(1)と同様である。

排水処理方法(1)および(2)は、バッチ式で行っても、連続式で行ってもよいが、処

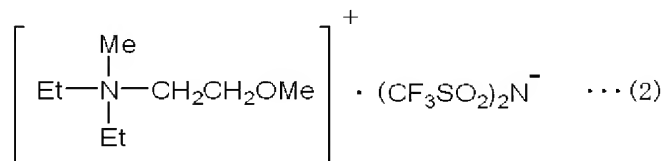
理効率という点から、連続式を用いることが好ましい。

実施例

[0040] 以下、合成例、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、下記の実施例に限定されるものではない。

[0041] [合成例1] N, N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド塩(2)の合成

[化10]



[式中、Meはメチル基を、Etはエチル基を示す。]

[0042] ジエチルアミン(関東化学(株)製)200mlと2-メトキシエチルクロライド(関東化学(株)製)85mlとを混合し、得られた混合溶液をオートクレーブ中に入れ、120℃で50時間反応させた。この時、内圧は、353kPa(3.6kgf/cm²)であった。10時間後、析出した結晶をろ別し、濾液を常圧蒸留して2-メトキシエチルジエチルアミン66gを得た。

得られた2-メトキシエチルジエチルアミン41.2gをテトラヒドロフラン(和光純薬工業(株)製)300mlに溶解し、氷冷下、ヨウ化メチル(和光純薬工業(株)製)20.0mlを加えた。30分後、アイスバスを外し、室温にて一晩攪拌した。この反応溶液の溶媒を減圧留去し、得られた固形分をエタノール(和光純薬工業(株)製)-テトラヒドロフラン系で再結晶し、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩80gを得た。

[0043] 続いて、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩80.0gをイオン交換水300mLに溶解した。これにトリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム(キシダ化学(株)製)84.4gを加え、これが完全に溶解した後、さらに30分間攪拌した。反応後、二層に分離した下層を分液し、水で3回洗浄し、有機層中の不純物を取り除いた。洗浄後の有機層を真空ポンプにて減圧にし、水を十分に留去し、室温で液体状のイオン性液体(2)113gを得た。

このイオン性液体(2)は、単蒸留水と混合すると二層に分離するものであり、疎水性であることが確認された。なお、単蒸留水(25℃)に対する溶解度は、約1.5質量%であった。

[0044] [実施例1]

図1に示したパイレックス(登録商標)ガラス製光透過窓付反応槽1に、上記合成例1で製造したイオン性液体(2) 30mL、有機物としてナフトールブルーブラック(アルドリッチ社製)を $100\text{ }\mu\text{mol/L}$ となるように加え、20分間アルゴンガスでバブリングした後、二酸化チタン(P25、日本アエロジル(株)製)(平均粒径:20~30nm) 30mgを添加し、透過窓2を介して光照射(装置: SUPERCURE-205S、(株)三永電機製作所製、Hg-Xeランプ、 500W/cm^2 、波長365nm)するとともに、超音波照射を行った。なお、ナフトールブルーブラックは、市販品を再結晶(溶媒メタノール)して使用した。

[0045] この際、攪拌装置(MAGNETSTIR MGP-306、柴田科学機器工業(株)製)およびマグネチックスターラー3を用い、900RPMで機械的に攪拌することで、二酸化チタンを疎水性イオン性液体中に懸濁させた。また、反応中の反応槽内の温度は熱電対4を用いて測定して25℃に保った。なお、反応槽にOリングを使用することによって気密性を保った。

反応中適時に、反応液を0.05mL抜き出し、アセトン0.20mLにて希釈した後、シリンジフィルターで二酸化チタン粒子を濾別し、紫外-可視スペクトル装置(UV-1600 UV-Visible spectrophotometer、(株)島津製作所製、波長618nm)にて残存基質濃度を同定した。測定結果を図2に示す。

[0046] [比較例1]

疎水性イオン性液体(2)を1-エチル-3-メチルイミダゾリウム トリフルオロメタンスルホネート(EMIMTfO)(東京化成工業(株)製)に代え、残存基質濃度の測定時に単蒸留水0.20mLで希釈して二酸化チタンを濾別した以外は、実施例1と同様の操作を行った。残存基質濃度の測定結果を図2に示す。

なお、EMIMTfOは、単蒸留水と混合すると二層に分離しないで均一層を形成する親水性のイオン性液体であった。

[0047] [比較例2]

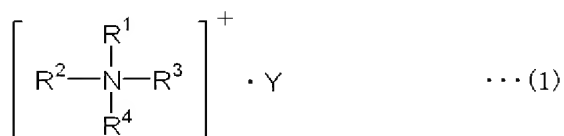
疎水性イオン性液体(2)を単蒸留水に代え、残存基質濃度の測定時に単蒸留水0.20mLで希釈して二酸化チタンを濾別した以外は、実施例1と同様の操作を行った。残存基質濃度の測定結果を図2に示す。

[0048] 図2に示されるように、疎水性イオン性液体(2)を反応媒体として使用している実施例1では、親水性イオン性液体を反応媒体とする比較例1や、単蒸留水を反応媒体とする比較例2に比べ、ナフトールブルーブラック(NBB)の分解速度が格段に速いことがわかる。

請求の範囲

- [1] 光触媒と、疎水性イオン性液体とを含む反応系内で有機物を光分解することを特徴とする有機物の光分解方法。
- [2] 前記疎水性イオン性液体が、4級アンモニウム型イオン性液体であることを特徴とする請求項1記載の有機物の光分解方法。
- [3] 前記4級アンモニウム型イオン性液体が、下記一般式(1)で示されることを特徴とする請求項2記載の有機物の光分解方法。

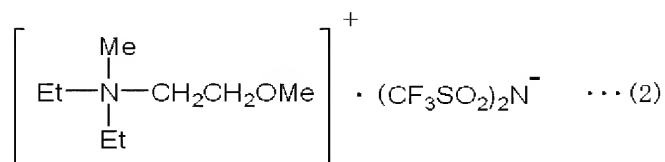
[化1]



[式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。)を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 Y は一価のアニオンを示す。]

- [4] 前記4級アンモニウム型イオン性液体が、下記式(2)で示されることを特徴とする請求項3記載の有機物の光分解方法。

[化2]



[式中、Meはメチル基を、Etはエチル基を示す。]

- [5] 前記光触媒が、二酸化チタンであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の有機物の光分解方法。
- [6] 請求項1～5のいずれか1項記載の有機物の光分解方法を用いることを特徴する排水処理方法。
- [7] 疎水性イオン性液体および有機物を含む排水を混合し、前記有機物を前記排水

から前記疎水性イオン性液体中に移動させる有機物抽出工程と、

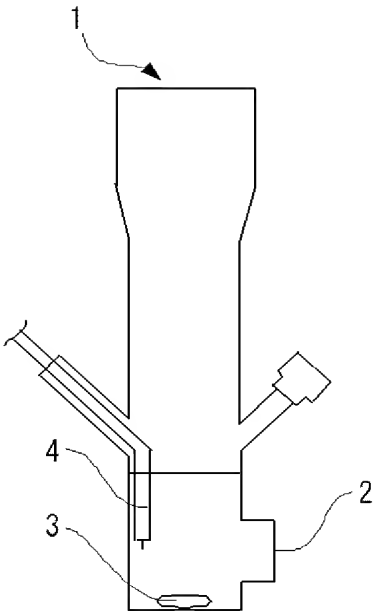
この有機物抽出工程後、前記有機物を含む疎水性イオン性液体と前記排水とを分離する分離工程と、

この分離工程後、前記有機物を含む疎水性イオン性液体中に光触媒を加え、照射することで、前記有機物を光分解する光分解工程と、を備えることを特徴とする請求項6記載の排水処理方法。

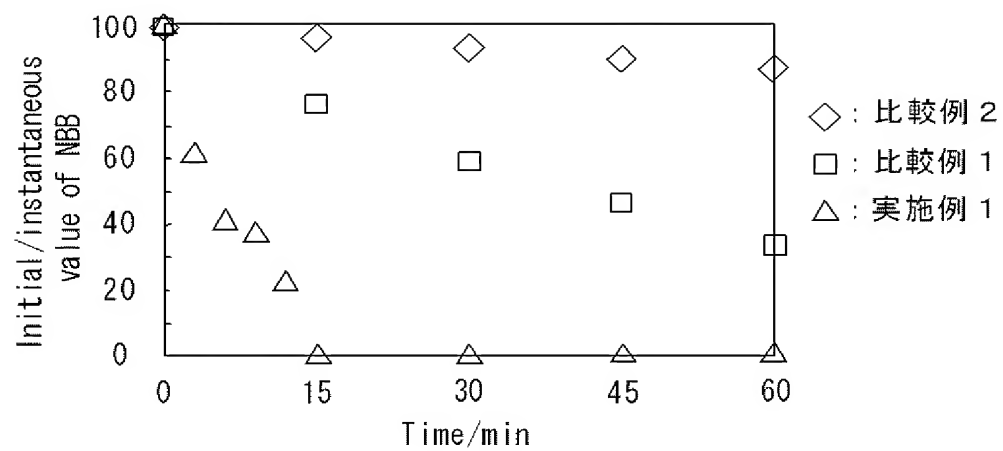
[8] 疎水性イオン性液体、光触媒および有機物を含む排水を混合して得られた混合物を攪拌下で光照射して前記有機物を光分解する光分解工程と、

この光分解工程後、前記排水と前記疎水性イオン性液体とを分離する分離工程と、を備えることを特徴とする請求項6記載の排水処理方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005816

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C02F1/32, B01D11/04, B01J21/06, 35/02, C02F1/26,
1/72//C07B35/06, 37/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C02F1/32, B01D11/04, B01J21/06, 35/02, C02F1/26,
1/72//C07B35/06, 37/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Edited by Kabushiki Kaisha NTS the Edition Planning Department, "Green Chemistry Series 2 Ion-sei Ekitai no Kino Sosei to Oyo", Kabushiki Kaisha NTS, 01 February, 2004 (01.02.04), pages 31 to 35, 60 to 62, 111 to 115	1-4, 6, 7
Y	Same as the above	5, 8
Y	JP 60-187322 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 24 September, 1985 (24.09.85), Claims; example 2 (Family: none)	5, 8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 June, 2005 (10.06.05)

Date of mailing of the international search report

28 June, 2005 (28.06.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005816

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 09-220550 A (The Tokyo Electric Power Co., Inc.), 26 August, 1997 (26.08.97), Claims (Family: none)	8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C02F1/32, B01D11/04, B01J21/06, 35/02, C02F1/26, 1/72 // C07B35/06, 37/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C02F1/32, B01D11/04, B01J21/06, 35/02, C02F1/26, 1/72 // C07B35/06, 37/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	株式会社エヌ・ティー・エス編集企画部編, グリーンケスミトリー シリーズ2 イオン性液体の機能創成と応用, 株式会社エヌ・ティ ー・エス, 2004. 02. 01, p. 31-35, 60-62, 111-115	1-4, 6, 7
Y	同上	5, 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 06. 2005

国際調査報告の発送日

28. 6. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

齊藤 光子

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

4D

3030

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)